IFW

OIPE IAP31
DEC 1 0 2008
PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT
7398/84162

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants:	HAMADA et al.	Confirmation:	6443
Serial No.:	10/511,169	Art Unit:	1791
Filed:	October 14, 2004	Examiner:	E. Hug
Allowed:	November 7, 2008		
For:	Carbon fiber paper and porous carbon electrode substrate for fuel cell therefrom		

SUBMISSION OF COPY OF CERTIFIED PRIORITY APPLICATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 9, 2008

Sir:

Upon reviewing the file for the above-identified application in private PAIR, Applicants found no certified copy of the priority document, JP 2002-114725, which should have been forwarded to the USPTO by the International Bureau. Attached is a printout of the certified copy of the priority document (downloaded from the WIPO website). The Examiner is courteously requested to acknowledge Applicants' claim of priority and receipt of the accompanying certified copy. The claim for priority was previously timely made herein, whereby no fee is due. Applicants' *bona fide* claim of foreign priority should appear on the first page of the patent which issues on the present allowed application.

Respectfully submitted,

FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY

Kendrew H. Colton, #30,368

Customer No. 42798
One Lafayette Centre
1120 - 20th Street, NW, Suite 750S
Washington, DC 20036
(202) 419-7000 (telephone)
(202) 419-7007 (telecopier)
KHC:rk

07.05.03

日　本　国　特　許　庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:　　２００２年　４月１７日

REC'D 05 JUN 2003
WIPO　PCT

出願番号
Application Number:　　特願２００２－１１４７２５

[ST.10/C]:　　［ＪＰ２００２－１１４７２５］

出願人
Applicant(s):　　三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

２００３年　４月１５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office　　太田信一郎

出証番号　出証特２００３－３０２７１５４

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－114725
（P2002－114725A）
(43)公開日 平成14年４月16日(2002.4.16)

(51)Int.Cl.[7]		識別記号	FI		テーマコード*(参考)
ＣＯ７Ｃ	37/20		ＣＯ７Ｃ	37/20	４Ｈ００６
	37/84			37/84	４Ｈ０３９
	39/15			39/15	
// ＣＯ７Ｂ	61/00	３００	ＣＯ７Ｂ	61/00	３００

審査請求 未請求 請求項の数３ 書面 （全 ４ 頁）

(21)出願番号 特願2000－348833(P2000－348833)

(22)出願日 平成12年10月11日(2000.10.11)

(71)出願人 396020464
吉富ファインケミカル株式会社
大阪府大阪市中央区平野町二丁目４番９号

(72)発明者 木西 良一
福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉富ファインケミカル株式会社研究所内

(74)代理人 100066304
弁理士 高宮城 勝

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC25 AD15 BA66 BA73 BB11 BB31 BC15 FC52 FE13
4H039 CA90 CL25

(54)【発明の名称】 ４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタンの製造方法

(57)【要約】
【課題】 ４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタンは着色し易く白色結晶を得難いなどの問題があり、その着色のない、工業的に有効な製造方法が必ずしも存在しなかった。
【解決手段】 ２，６－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドの縮合反応から４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタンを製造する方法において、プロトン酸触媒存在下、脂肪族飽和炭化水素と界面活性剤の存在する水溶媒中で２，６－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドを反応させ、その反応液を遮光、窒素雰囲気下、沪過して粗結晶を得、次いで結晶を有機溶媒あるいは該有機溶媒と水との混合物により洗浄処理すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】2，6－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドの縮合反応から4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンを製造する方法において、プロトン酸触媒存在下、脂肪族飽和炭化水素と界面活性剤の存在する水溶媒中で2，6－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドを反応させることを特徴とする4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの製造方法。

【請求項2】請求項1記載の製造方法が遮光、窒素雰囲気下であることを特徴とする請求項1記載の4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの製造方法。

【請求項3】請求項1，2記載の製造方法の反応液を遮光、窒素雰囲気下、沪過して粗結晶を得、次いで結晶を有機溶媒あるいは該有機溶媒と水との混合物により洗浄処理することを特徴とする4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は工業的に有用な4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの製造方法に関するものであって、特に着色の無い4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンを提供するものである。

【0002】

【従来技術】これまで4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンは着色し易く白色結晶を得難いなどの問題があり製造方法も含めいくつかの提案がなされている。2，6－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドから4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンを製造する方法として特開昭52－91848号公報が知られている。しかしながらこの製造方法は操作が煩雑でしかも反応時間が長く、生成物も着色するなどの問題があった。

【0003】特開昭58－69827号公報は反応溶媒として飽和または不飽和炭化水素を提案しているが反応系が二相系となる為、反応を完結することが難しなどの問題点があった。また特開平7－330647号公報には反応生成水を系外に除きながら、かつ系内に生成物を析出させながら反応を行う方法が開示されているが、この方法は系内に結晶が多量に析出している為、撹拌に問題があり充分な反応を行う事ができない。さらに高温での反応である為生成物に着色を生ずるなどの欠点があった、また精製方法については何等開示されておらず、高品質品を得る方法としては満足できるものではなかった。

【0004】一方、特許第2927880号には反応をアルカリ触媒存在下におこなう製造方法及びアルカリ触媒により製造された粗4，4´－ジヒドロキシ－3，3´、5，5´－テトラメチルジフェニルメタンをアルコール類、ケトン類、トルエン等の溶媒あるいは該溶媒と水の混合物で洗浄して精製する方法が提案されている。しかしながら2，6－ジメチルフェノールはアルカリにより激しく着色する為、無着色で高品質の生成物を得る為には反応時での窒素置換や洗浄だけでは不充分であり満足できるものではない。

【0005】また洗浄に多量の溶媒を使用した場合は、著しい収量の低下となるなどの問題があった。また、これまで窒素置換の記載は特開昭52－91848号公報や特許第2927880号等に反応時での窒素置換が記載されているものの反応時での窒素置換だけでは着色を防止できず、反応液の処理を含めた製造工程全般にわたって窒素置換をする必要がある。さらに2，6－ジメチルフェノールは光によっても変質、着色するので遮光の必要がある。しかしながら、4，4´－ジヒドロキシ－3，3´、5，5´－テトラメチルジフェニルメタン製造において処理工程も含めた製造工程全体を窒素置換あるいは遮光する事の有効性に関する記載はない。従って上記の従来技術では高収率で高品質品を得る事はできず、これらの課題を克服する工業的製造方法が切望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は高収率かつ着色のない高品質な4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討の結果、高収率かつ着色のない高品質な4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンを製造する方法を見い出した。即ち、本発明は遮光、窒素雰囲気下、酸触媒及び界面活性剤と脂肪族飽和炭化水素を含有する水溶媒中で2，6－ジメチルフェノールとホルムアルデヒドを反応させる事を特徴とする4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの製造方法であり、次いで遮光、窒素雰囲気下、沪過して粗結晶を得た後、結晶を有機溶媒あるいは該有機溶媒と水との混合物により洗浄処理する事を特徴とする4，4´－ジヒドロキシ－3，3´，5，5´－テトラメチルジフェニルメタンの精製方法である。本来、2，6－ジメチルフェノールは水に不溶である為、水性ホルムアルデヒドとの反応では二相系反応となり円滑な反応が困難である。また反応の進行にしたがって結晶が多量に析出してくる為、2，6－ジメチルフェノールが結晶内に内包され水溶液中のホルムアルデヒドと反応しにくくなるが、この様な水溶媒中の

反応に界面活性剤および脂肪族飽和炭化水素を添加する事により前記問題点を解決し高収率を達成する事が可能となった。また高収率が達成可能となる事により、着色の原因物質の一つである２，６－ジメチルフェノールの反応液中の残存量を著しく低減できる為、２，６－ジメチルフェノールを含まず着色のない高品質の４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタンを得る事が容易となる。

【０００８】本発明に用いられるホルムアルデヒドとしてはパラホルムアルデヒド、水性ホルムアルデヒドが用いられるが好ましいホルムアルデヒドは水性ホルムアルデヒドであり、水性ホルムアルデヒドの濃度は３０～５０重量％の濃度が好ましい。本発明の酸触媒とは塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、臭化水素酸などの鉱酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸などが挙げられるが、好ましくはスルホン酸である。用いられる酸触媒は２，６－ジメチルフェノール１００重量部に対し０．１～２０．０重量部使用され、好ましくは１～１５重量部である。脂肪族飽和炭化水素とはｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、アイソパーＥ（エクソン化学社製：商品名）、シェルゾール（シェル社製：商品名）、アイソゾール（日石三菱社製：商品名）、ＩＰソルベント（出光石油社製：商品名）、スペシャルナフトライト（ユニオンケミカル社製：商品名）、灯油であり、好ましくはヘプタン、アイソパーＥ、シェルゾール、スペシャルナフトライトなどである。用いられる脂肪族飽和炭化水素は、２，６－ジメチルフェノール１００重量部に対し１～１００重量部使用され、好ましくは１～２０重量部である。

【０００９】界面活性剤はアニオン性界面活性剤であって、好ましくはジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸ナトリウム類であり、更に好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。界面活性剤は２，６－ジメチルフェノール１００重量部に対し０．０１～５．０重量部使用され、好ましくは０．０５～１．０重量部である。

【００１０】反応は２，６－ジメチルフェノール２モルに対し、０．８～２．０モルのホルムアルデヒド、好ましくは１．０～１．２モルのホルムアルデヒドを用いて水溶媒中、反応温度７０℃～１００℃で３～１５時間行われる。好ましくは８０～９５℃で５～１２時間である。使用される水の量は２，６－ジメチルフェノール１重量部に対し０．５～１０重量部、好ましくは０．８～５重量部である。反応に際し、反応液を遮光、窒素置換する事により、生成物及び２，６－ジメチルフェノールの着色を防止でき着色のない白色の反応液を得る事ができる。更に、遮光、窒素雰囲気下で反応液を冷却し沪別あるいは中和後沪別して粗結晶を得る。粗結晶を水洗した後、引き続き粗結晶を遮光、窒素雰囲気下で有機溶媒あるいは有機溶媒と水の混合物で洗浄する。更に、より高品質を得る場合も粗結晶を遮光、窒素雰囲気下、前記溶媒に溶解した後、冷却し結晶化する。粗結晶を洗浄あるいは溶解する有機溶媒はメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン，ｎ－オクタンなどの脂肪族炭化水素、アセトニトリルが挙げられるが、好ましくはメタノール、エタノール、アセトン、トルエン、アセトニトリルである。また該有機溶媒は２種以上の有機溶媒を混合して用いてもよく、さらには上記の溶媒を水と併用して用いてもよい。粗結晶１重量部に対し有機溶媒は１～１０重量部が用いられ、好ましくは１～６重量部である。以下、実施例及び比較例を示して本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものでない。

【００１１】

【実施例】実施例１

冷却器、温度計、滴下ロートを付した５００ｍｌ四つ口フラスコに２，６－ジメチルフェノール１５３．１ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸１水和物１２．２ｇ，ｎ－ヘプタン１１ｇ、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２ｇ、水２００ｇを仕込んだ後、加熱撹拌した。内温を７０℃に昇温した後水性ホルマリン（３７％ホルムアルデヒド含量）５６ｇを滴下し、滴下終了後、内温を８０℃に昇温した。反応の進行にともなって結晶が析出したが、スラリー状態で円滑な撹拌が可能であり８時間反応をおこなった。反応液は淡黄白色のスラリーであり、反応液中の生成物の組成比を液体クロマトグラフィーにて分析すると、それぞれの面積％は４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタン９８．６％、２，６－ジメチルフェノール０．７％、副生物０．７％であった。

【００１２】反応終了後、反応液を３０℃に冷却した後、重炭酸水素ナトリウム５．４ｇを溶解した水溶液１５０ｇを加えｐ－トルエンスルホン酸を中和した。析出している結晶を沪別後水洗し粗結晶を得た。次いで得られた粗結晶をメタノール３２０ｇに加熱溶解した後、水１００ｇを滴下し結晶を析出させた。１０℃まで内温を冷却した後、結晶を沪別し乾燥して淡黄白色結晶１５１．２ｇ（２，６－ジメチルフェノールを基準として収率９４．１％）を得た。（融点１７７℃）　淡黄白色結晶を液体クロマトグラフィー分析しても４，４′－ジヒドロキシ－３，３′，５，５′－テトラメチルジフェニルメタン以外のピークは検出されなかった。

【００１３】実施例２

ｎ－ヘプタンをシェルゾールに、反応温度８０℃を９０

℃に代える以外実施例1と同様の操作で反応を行った。反応液は淡黄白色のスラリーであり反応液中の生成物の組成比を液体クロマトグラフィーにて分析すると、それぞれの面積%は4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタン98．8%、2，6−ジメチルフェノール0．5%、副生物0．7%であった。さらに実施例1と同様の反応処理を行い淡黄白色結晶152．8gを得た。（収率95．1%）

【0014】実施例3

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムに代える以外は実施例2と同様の操作で反応を行った。反応液は淡黄白色スラリーであり反応液中の生成物の組成比を液体クロマトグラフィーにて分析すると、それぞれの面積%は4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタン98．7%、2，6−ジメチルフェノール0．7%、副生物0．7%であった。実施例2と同様に反応処理を行い淡黄白色結晶152．6gを得た。（収率95．0%）

【0015】実施例4

反応フラスコをアルミ箔で包み遮光し、暗所にて窒素雰囲気下、加熱撹拌する以外実施例2と同様の操作で反応をおこなった。8時間反応をおこなった後も反応液は着色しておらず白色スラリーであった。反応液中の生成物の組成比を液体クロマトグラフィーにて分析すると、それぞれの面積%は4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタン98．8%、2，6−ジメチルフェノール0．5%、副生物0．7%であった。反応終了後、遮光、窒素雰囲気下で操作する以外実施例1と同様の操作をおこない白色結晶153．2g（収率95．3%）を得た。（融点177℃）この白色結晶を液体クロマトグラフィー分析しても4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタン以外のピークは検出されなかった。

【0016】比較例1

実施例1のフラスコに2，6−ジメチルフェノール153．1g，p−トルエンスルホン酸1水和物12．2g，n−ヘプタン11g、水200gを仕込んだ後、加熱撹拌し、実施例1と同様の操作で反応を行った。反応液は黄色のスラリーであり、反応液中の生成物の組成比を液体クロマトグラフィーにて分析すると、それぞれの面積%は4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタン83．9%、2，6−ジメチルフェノール15．7%、副生物0．4%であった。

【0017】比較例2

比較例1の反応液を遮光、窒素置換をせずに実施例1と同様の操作をして淡黄色結晶を130．7g（収率81．4%）得た。この淡黄色結晶を液体クロマトグラフィー分析すると4，4′−ジヒドロキシ−3，3′，5，5′−テトラメチルジフェニルメタンは99．9%、2，6−ジメチルフェノールは0．1%であった。

【0018】

【発明の効果】上記実施例および比較例で明らかにしたように本発明の方法は高収率で目的物を製造する事ができ、しかも得られた結晶は着色がなく高品質である為各種の工業原料として使用可能である。